

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-177059

(43)Date of publication of application : 24.06.1994

(51)Int.Cl.

H01L 21/205

H01L 21/268

H01L 33/00

H01S 3/18

(21)Application number : 04-352944

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 10.12.1992

(72)Inventor : NAKAMURA SHUJI  
MUKAI TAKASHI

## (54) METHOD FOR GROWING INDIUM GALLIUM NITRIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for growing InGaN which can grow InXGa1-XN with X value within  $0 < X < 1$  and has improved crystallizability indicating a strong light emission between bands of InGaN.CONSTITUTION: This method grows indium gallium nitride expressed by a general expression InXGa1-XN (X;  $0 < X < 1$ ) by the organic metal vapor growth method, and electromagnetic waves with larger energy than the band gap energy of indium gallium nitride is applied to a growth surface during growth of indium gallium nitride.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.02.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3077781

[Date of registration]

16.06.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] General formula  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ — The growth method of the indium-nitride gallium characterized by irradiating the electromagnetic wave which has larger energy than the bandgap energy of the indium-nitride gallium during the aforementioned indium-nitride gallium growth in a growth side in the method of growing up the indium-nitride gallium expressed with  $\text{XN}$  (however,  $0 < X < 1$ ) by the organic-metal vapor growth.

[Claim 2] The growth method of the indium-nitride gallium according to claim 1 characterized by growing up the aforementioned indium-nitride gallium on a gallium nitride.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the growth method of the indium-nitride gallium used for light emitting diode, laser diode, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, as for the bandgap energy ( $E_g$ ) of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , it is known that  $x$  will change to  $3.4\text{eV} - 2.0\text{eV}$  in  $0 \leq x \leq 1$  (Journal of Applied Physics; Vol.46, No.8, 1975, 3432-).

[0003] As a method of growing up the  $\text{InGa}_x\text{N}$ , it is called the MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) method for example, below organic-metal vapor-growth [ ] was used, and according to this method,  $\text{InGa}_x\text{N}$  was growing on silicon on sapphire at low temperature with a growth temperature of  $500^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ . That in which the decomposition pressure of  $\text{InN}$  in  $\text{InGa}_x\text{N}$  will turn into about 10 or more atmospheric pressure,  $\text{InGa}_x\text{N}$  will almost decompose into, and the melting point of about  $500^\circ\text{C}$  and  $\text{Ga}_x\text{N}$  will be formed for it if it grows up  $\text{InGa}_x\text{N}$  at the elevated temperature of  $600^\circ\text{C}$  or more, since the melting point of  $\text{InN}$  is about  $1000^\circ\text{C}$  is because it becomes only the sediment of the metal of  $\text{Ga}$ , and the metal of  $\text{In}$ . Therefore, when it was going to grow up  $\text{InGa}_x\text{N}$  conventionally, growth temperature had to be held at low temperature.

[0004] Even if the crystallinity of  $\text{InGa}_x\text{N}$  which grew under such conditions was very bad, for example, it performed photoluminescence measurement at the room temperature, most luminescence between bands is not seen, but luminescence from a deep level is [ only being observed slightly and ], and blue luminescence was not observed. And even if it was going to detect the peak of  $\text{InGa}_x\text{N}$  by the X diffraction, a peak was hardly detected, but the crystallinity of the actual condition was close to the amorphous-like crystal rather than the single crystal.

[0005] Recently, the report into which  $\text{InGa}_x\text{N}$  was grown up on silicon on sapphire at  $500^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$  has accomplished by the MOCVD method (Applied Physics Letter; Vol.59, No.28, 1991, 2251-). According to this report, there is no  $\text{InGa}_x\text{N}$  grown up at  $800^\circ\text{C}$  with the sediment of metal, and a bird clapper, and it is shown by supplying the ammonia used as a nitrogen source, and  $\text{In}$  gas so much that crystallinity is improving rather than what was moreover grown up at  $500^\circ\text{C}$ . However, the crystallinity of obtained  $\text{InGa}_x\text{N}$  was still bad, luminescence between bands of  $\text{InGa}_x\text{N}$  was not observed at a room temperature, but its luminescence from a deep level was dominant. Furthermore, since it was easy to decompose  $\text{InN}$  at the growth temperature of  $600^\circ\text{C}$  or more, it was difficult to grow up  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  which makes  $x$  value 0.2 or more.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order to obtain luminescence devices, such as light emitting diode and laser diode, it is quality and the crystallinity of the material which forms a light emitting device must be made into the outstanding thing. In  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , in spite of bandgap energy's changing and making the luminescence wavelength with the range of  $365\text{nm} - 620\text{nm}$  by changing the  $x$  value arbitrarily, the report referred to as that luminescent material and outstanding  $\text{InGa}_x\text{N}$  of crystallinity which is made were still obtained is not carried out.

[0007] Therefore, this invention is accomplished in view of such a situation,  $x$  value can grow  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  in  $0 < x < 1$ , and the place made into the purpose offers the growth method of  $\text{InGa}_x\text{N}$  excellent in the crystallinity from which strong luminescence between bands of  $\text{InGa}_x\text{N}$  is moreover obtained.

[0008]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating much experiments in growing up  $\text{InGa}_x\text{N}$ , by supplying from the outside bigger energy than the bandgap energy of  $\text{InGa}_x\text{N}$  which it is going to grow up during growth, we newly find out that the above-mentioned problem is solvable, and came to accomplish this invention. That is, the growth method of  $\text{InGa}_x\text{N}$  of this invention is characterized by irradiating the electromagnetic wave of larger energy than the bandgap energy of the indium-nitride gallium during the aforementioned indium-nitride gallium growth at a growth side in the method of growing up the indium-nitride gallium expressed with general formula  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (however,  $0 < x < 1$ ) by the MOCVD method.

[0009] The bandgap energy ( $E_g$ ) of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  is searched for experimentally, for example, can be computed by the following formula (Journal of Applied Physics; Vol.46, No.8, 1975, 3432-).

$E_g = E_{g\text{Ga}_x\text{N}} + x E_{g\text{InN}} - B - x(1-x)$

Among a formula, in the bandgap energy of  $\text{Ga}_x\text{N}$ ,  $2.0\text{eV}$  and  $B$  of  $3.4\text{eV}$  and  $E_{g\text{InN}}$  are the Boeing parameters in the bandgap energy of  $\text{InN}$ , and  $E_{g\text{Ga}_x\text{N}}$  is about  $1.0\text{eV}$ . For example, when it is going to grow up  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  which makes  $x$  value 0.4 or more,  $E_g$  of  $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$  is  $2.6\text{eV}$ , and since the wavelength with  $2.6\text{eV}$  bandgap energy is about  $477\text{nm}$ , it can grow up  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  which makes  $x$  value 0.4 or more by irradiating the electromagnetic wave (for example, ultraviolet rays) of short wavelength rather than  $477\text{nm}$ . However, it is not necessary to say making the mole ratio of the gas of the source of an indium to a gallium or more into 0.4 during growth.

[0010] As an electromagnetic wave which irradiates during  $\text{InGa}_x\text{N}$  growth, bandgap energy  $2.0\text{eV}$  of  $\text{InN}$ , i.e., the light of wavelength shorter than  $620\text{nm}$ , ultraviolet rays, an X-ray, etc. can be mentioned. Also in it, as the desirable light source, lamps, such as the light, a high-pressure mercury lamp which emits ultraviolet rays, a xenon lamp, and a ultraviolet ray lamp, can be used, the light of these light sources can be condensed with a lens, and a growth side can be irradiated.

Moreover, the large light source of an emission-band region can be adjusted to below desired wavelength by letting a filter



pass like a x non lamp.

[0011] As material gas used for the MOCVD method, organometallic compound gas, such as trimethylindium (TMI) and triethylindium (TEI), can be used for example, for the source of a gallium, gas, such as ammonia (NH<sub>3</sub>) and a hydrazine (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), can be preferably used for a nitrogen source as trimethylgallium (TMG), triethylgallium (TEG), and a source of an indium, and InGa<sub>0.4</sub>N can be grown up by injecting these gas toward the substrate mixed and heated with carrier gas. Although SiC, Si, ZnO, sapphire, etc. can be used for a substrate, sapphire is usually used.

[0012] As for growth temperature, it is desirable to adjust to the range of 600 degrees C – 900 degrees C. Although it is possible to grow up InGa<sub>0.4</sub>N also at temperature lower than 600 degrees C, since it becomes easy to decompose InN into the inclination which serves as bad crystalline InGa<sub>0.4</sub>N like before though the crystal of InGa<sub>0.4</sub>N can make it hard to be able to carry out since the crystal of GaN cannot grow easily that it is 600 degrees C or less as described above, to be \*\* and temperature higher than 900 degrees C, it is in the inclination for InGa<sub>0.4</sub>N to tend to turn into GaN. Moreover, when growing up in the range of the aforementioned growth temperature, by using the carrier gas of material gas as nitrogen, decomposition of InN can be suppressed and crystalline good InGa<sub>0.4</sub>N can be obtained.

[0013] Furthermore, since the direction grown up on GaN can make lattice constant non-\*\* small rather than forming InGa<sub>0.4</sub>N directly on a substrate, InGa<sub>0.4</sub>N excellent in crystallinity is obtained.

[0014]

[Function] Drawing 1 is drawing which irradiated helium-Cd laser in ordinary temperature, and measured the spectrum of the photoluminescence by the MOCVD method to In<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>N grown up at the growth temperature of 700 degrees C on the GaN layer, carrying out UV irradiation. On the other hand, drawing 2 is the spectrum view of the photoluminescence of In<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>N which did not carry out UV irradiation but was grown up at the growth temperature of 500 degrees C on silicon on sapphire.

[0015] Although In<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>N which carried out UV irradiation and was grown up has luminescence between bands strong against the position (near 475nm) of the bandgap energy as the composition ratio so that it may understand, even if it compares these drawings, In<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>N obtained by the conventional method has bad crystallinity, and luminescence between bands of InGa<sub>0.4</sub>N cannot be detected at all, but is understood that luminescence from a deep level is dominant. In addition, the luminescence intensity of the vertical axis of drawing 2 expands the luminescence intensity of drawing 1 by 20 times, and is understood whether the crystallinity of InGa<sub>0.4</sub>N according also from this to the method of this invention is [how] excellent.

[0016]

[Example] Hereafter, the growth method of this invention is explained in full detail in the example based on a drawing. Drawing 3 is the outline cross section showing the composition of the principal part of the MOCVD system used for the growth method of this invention, and shows the structure of the reaction section, and the gas schematic diagram which leads to the reaction section. The reaction container by which 1 was connected with a vacuum pump and the exhaust, the susceptor in which 2 lays a substrate, 4 rotates [the heater at which 3 heats a susceptor, and] a susceptor, and the control axis which carries out vertical movement, the quartz nozzle to which 5 supplies material gas aslant or horizontally toward a substrate, and 6 by supplying inert gas perpendicularly toward a substrate. It is the light source which a conical quartz tube with the operation which material gas is pressed [operation] to a substrate side and contacts material gas to a substrate, and 7 goes to a substrate, and 8 goes to the upper shell substrate 7 of the conical quartz tube 7, and irradiates light. mainly 436nm. The extra-high pressure mercury lamp of 200W which emit light (405nm and 365nm) is installed, and it has structure which is condensed with a lens 9 and can irradiate a substrate 7 uniformly. The organometallic compound sources, such as TMG and TMI, are evaporated by the bubbling gas of a minute amount, and are supplied in a reaction container by the carrier gas which is main gas. In addition, although not illustrated especially, the flow rate of each material gas and carrier gas is controlled by the mass-flow controller (MFC) installed in each gas line.

[0017] [Example 1] The silicon on sapphire 7 often washed first is set to a susceptor 2, and the inside of a reaction container is enough replaced from hydrogen.

[0018] Next, passing hydrogen from the quartz nozzle 5, at a heater 3, temperature is raised to 1050 degrees C, and is held for 20 minutes, and silicon on sapphire 7 is cleaned.

[0019] Then, temperature is lowered to 510 degrees C, a part for ammonia (NH<sub>3</sub>) 4 l./and TMG are held for 1 minute as a part for 27micro mol/, and carrier gas from the quartz nozzle 5, passing hydrogen by part for 2l./, and about 200A grows a GaN buffer layer. In the meantime, from the conical quartz tube 7, pouring 10l. a part for /and nitrogen for hydrogen is continued by part for 10l./, and a susceptor 2 is rotated slowly. In addition, the gas supplied from the conical quartz tube 7 is also used as nitrogen, and passing it by part for 20l./in the meantime is continued.

[0020] Only TMG is stopped after buffer-layer growth and temperature is raised to 1020 degrees C. If temperature becomes 1020 degrees C, similarly will pass TMG by part for 60micro mol/by making hydrogen into carrier gas, it will be made to grow up for 30 minutes, and about 2 micrometers of GaN layers will be grown up.

[0021] InGa<sub>0.4</sub>N is grown up for 60 minutes, turning on the light source 8 and irradiating a substrate 7 at the same time it makes temperature into 700 degrees C after GaN layer growth, and it changes carrier gas to nitrogen, and pours a part for 2micro mol/, and TMI by part for 2micro mol/and pours [2l. a part for /and TMG] nitrogen for ammonia by part for 4l./.

[0022] The wafer was picked out from the reaction container after growth, and when 10mW helium-Cd laser was irradiated and photoluminescence measurement was performed in the InGa<sub>0.4</sub>N layer at the room temperature, strong luminescence between bands of In<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>N was shown near 475nm.

[0023] Growth temperature is made into 650 degrees C after [example 2] GaN layer growth, the flow rate of TMI is changed into a part for 20micro mol/, and also InGa<sub>0.4</sub>N was grown up like the example 1. As a result of performing photoluminescence measurement of obtained InGa<sub>0.4</sub>N like an example 1, strong luminescence between bands of In<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>N was shown near 510nm.

[0024] The [example 1 of comparison] light source 8 was not turned on, and also InGa<sub>0.4</sub>N was grown up like the example 1. When the spectrum of the photoluminescence of obtained InGa<sub>0.4</sub>N was measured, luminescence from a broadcloth deep level was shown by per 550nm, and luminescence between bands has not been observed. In order to confirm crystallinity, when the X-ray rocking curve of InGa<sub>0.4</sub>N was measured, the peak of InGa<sub>0.4</sub>N could not be detected, but it became clear that the crystal

has become amorphous [-like ] from the half-value width.

[0025] The [example 2 of comparison] light source 8 is not turned on, and also InGaN was grown up like the example 2. As a result of performing photoluminescence measurement of obtained InGaN like an example 1, no luminescence was observed at the room temperature.

[0026] InGaN which had many In ratios by carrying out UV irradiation like this invention in the same growth temperature so that it might understand, even if it compared an example 1, the example 1 of comparison, and an example 2 and the example 2 of comparison, and was moreover excellent in crystallinity can be grown up.

[0027] As mentioned above, the reaction of the atom of In, Ga, and N only by heat energy will stop being able to progress easily, and InGaN will be considered that crystallinity becomes bad, if growth temperature becomes low with 750 degrees C - 650 degrees C. In order to compensate this heat energy, by newly supplying another energy by the electromagnetic wave like this invention, the atomic species on a substrate front face can be made more into activity, a reaction can be advanced easily, and it is guessed that InGaN with many In ratios can be grown up. Moreover, the absorption of light happens in InGaN by irradiation of a larger electromagnetic wave than bandgap energy, an electron and a hole occur, an electromagnetic wave is transmitted to the atomic species of In, Ga, and N through this electron and a hole, and it is thought that there is an operation which promotes activation of these atomic species.

[0028]  
[Effect of the Invention] As explained above, In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N with large In ratio can be grown up by irradiating the electromagnetic wave which has larger energy than the bandgap energy of InGaN under growth during In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N growth. Furthermore, obtained In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N shows strong luminescence between bands, and is excellent in the crystallinity which can be enough made into a light emitting device. Therefore, a luminescence device with a luminescence wavelength of 365nm - 620nm which made InGaN the luminous layer can be made realizable by using the method of this invention.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The spectrum view of photoluminescence measurement of InGaN obtained according to one example of this invention.

[Drawing 2] The spectrum view of photoluminescence measurement of InGaN obtained by the conventional method.

[Drawing 3] The outline cross section showing the composition of the principal part of the MOCVD system used for one example of this invention.

[Description of Notations]

- 1 ..... Reaction container 2 ..... Susceptor  
3 ..... Heater 4 ..... Control axis  
5 ..... Quartz nozzle 6 ..... Conical quartz tube  
7 ..... Substrate 8 ..... Light source  
9 ..... Lenses

---

[Translation done.]

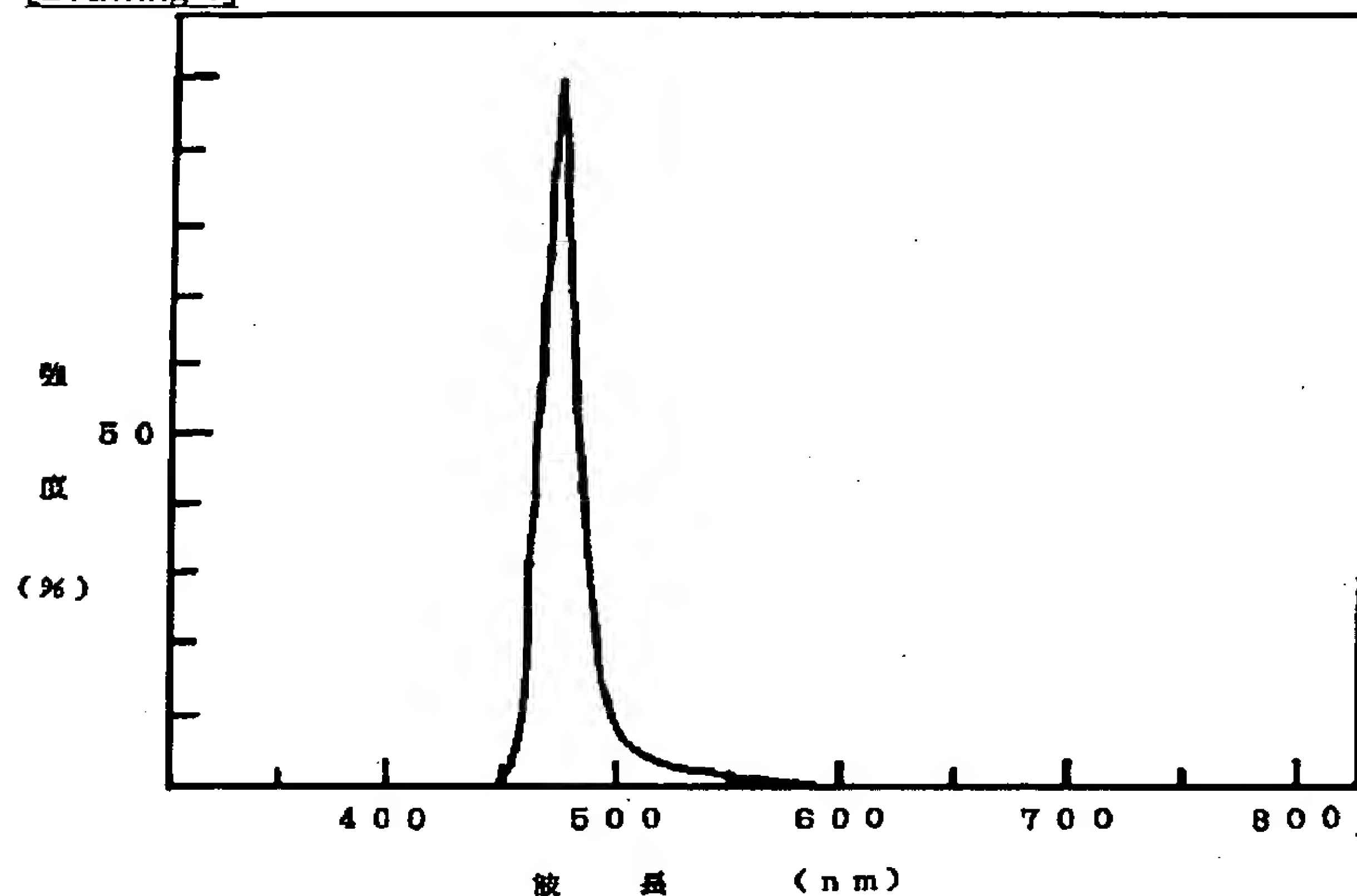
## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

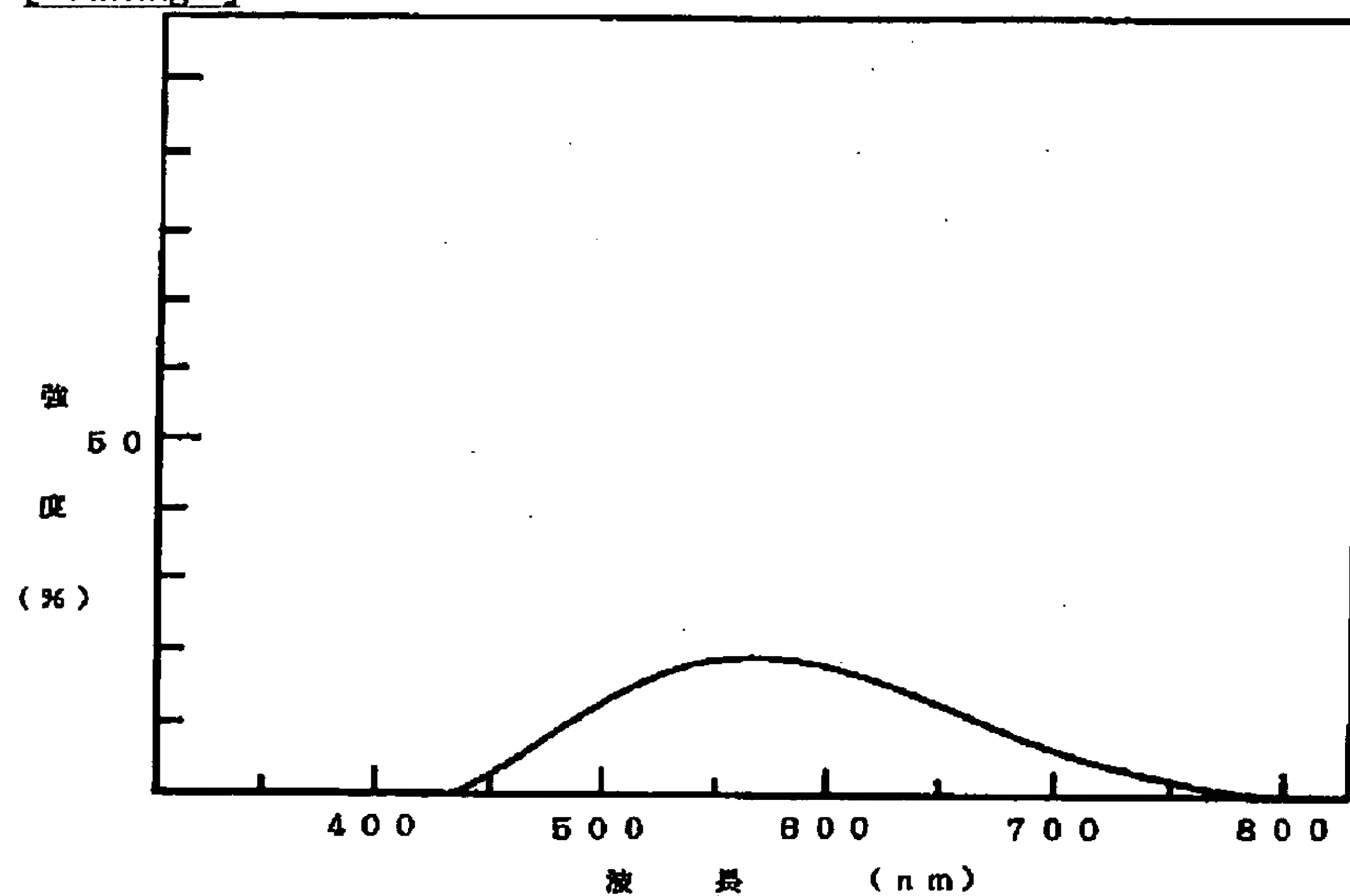
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

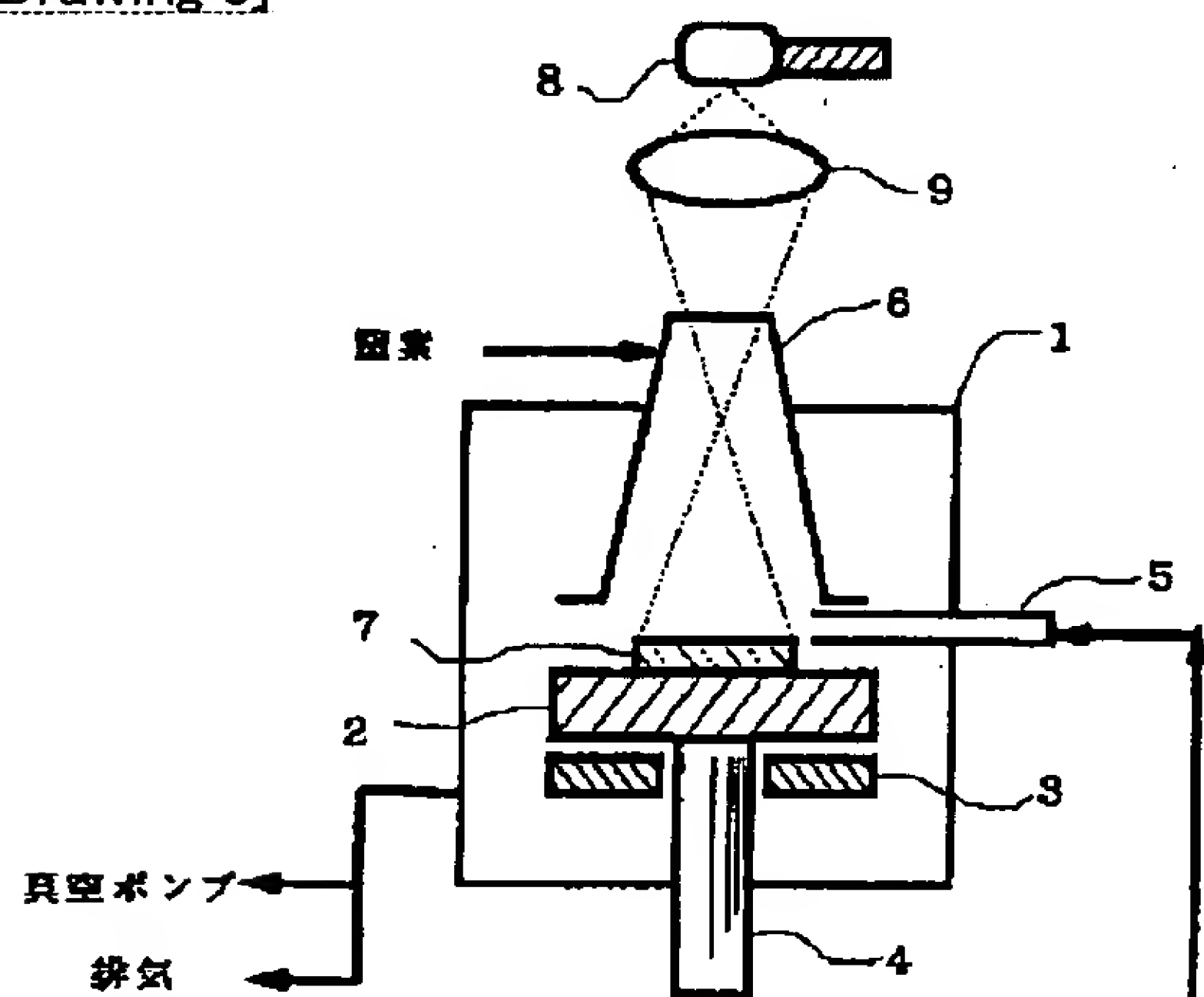
[Drawing 1]

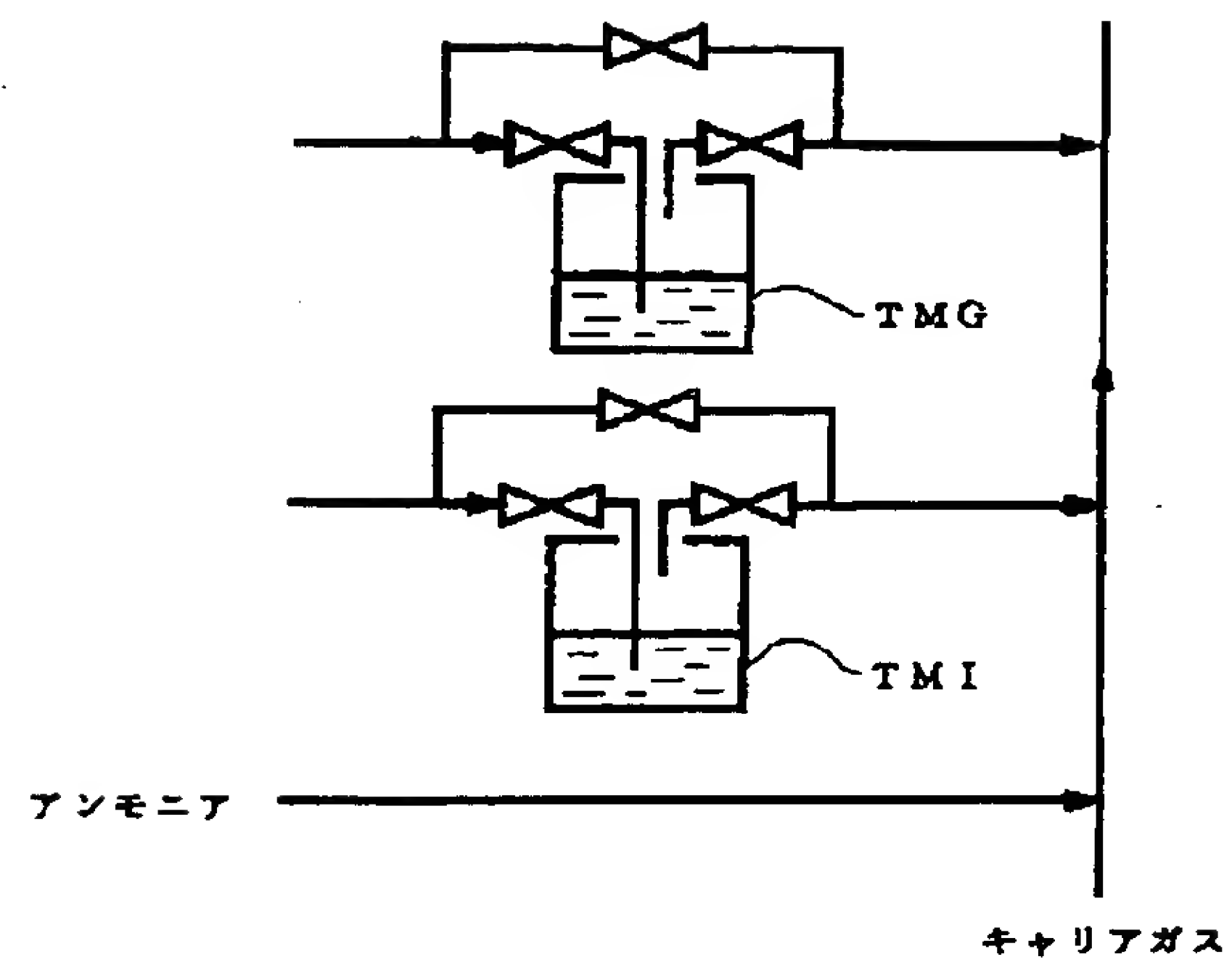


[Drawing 2]



[Drawing 3]





---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-177059

(43) 公開日 平成6年(1994)6月24日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H O 1 L	21/205			
	21/268	A 8617-4 M		
	33/00	C 7376-4 M		
H O 1 S	3/18			

審査請求 未請求 請求項の数 2

(全6頁)

(21) 出願番号 特願平4-352944

(22) 出願日 平成4年(1992)12月10日

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72) 発明者 向井 孝志

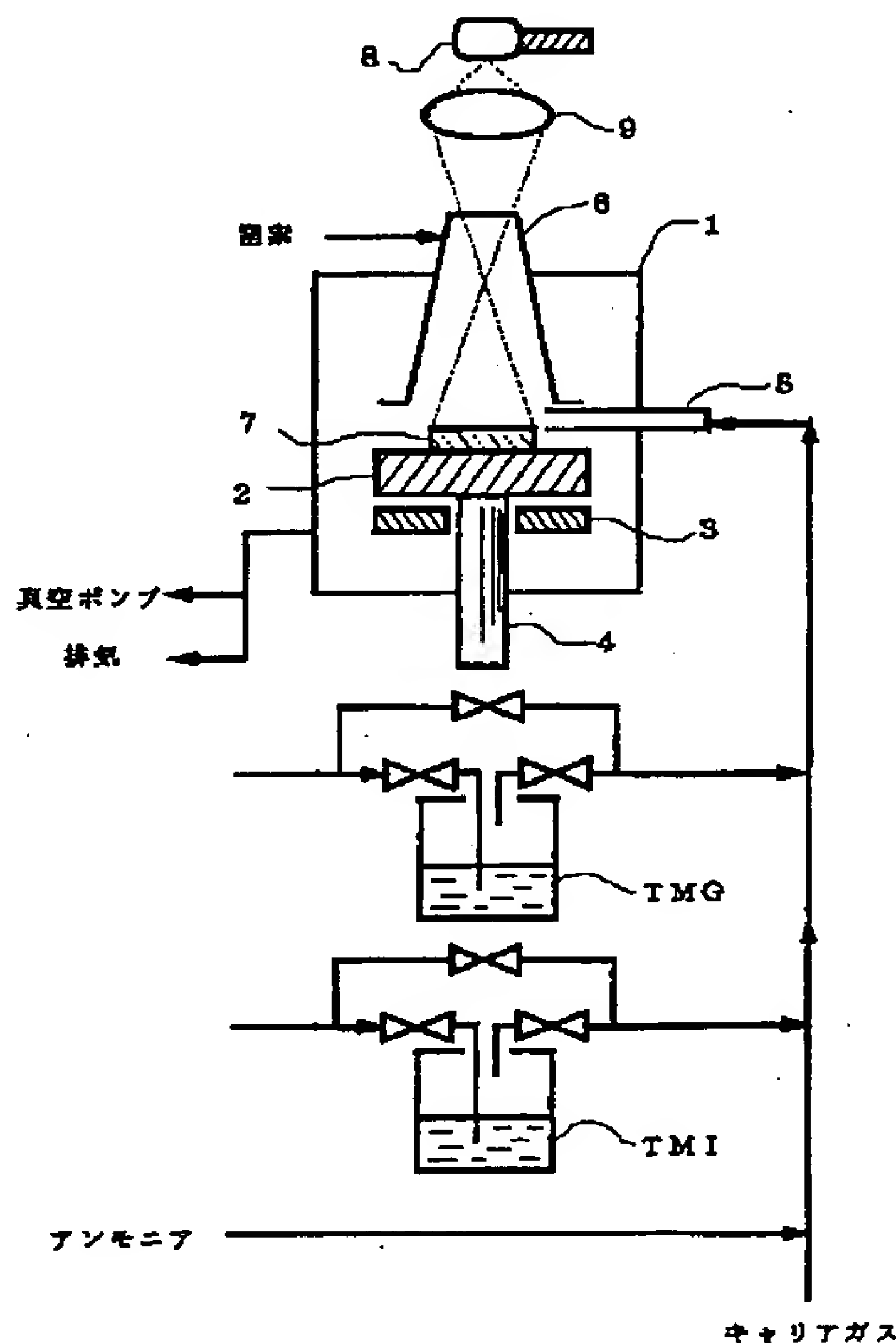
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 窒化インジウムガリウムの成長方法

(57) 【要約】

【目的】 X値が $0 < X < 1$ の範囲で $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ を成長でき、しかも $\text{InGa}\text{N}$ の強いバンド間発光を示す結晶性に優れた $\text{InGa}\text{N}$ の成長方法を提供する。

【構成】 一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (但しXは $0 < X < 1$ )で表される窒化インジウムガリウムを有機金属気相成長法により成長させる方法であって、前記窒化インジウムガリウム成長中に、その窒化インジウムガリウムのバンドギャップエネルギーよりも大きいエネルギーを持つ電磁波を成長面に照射する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (但し  $x$  は  $0 < x < 1$ ) で表される窒化インジウムガリウムを有機金属気相成長法により成長させる方法において、前記窒化インジウムガリウム成長中に、その窒化インジウムガリウムのバンドギャップエネルギーよりも大きいエネルギーを持つ電磁波を成長面に照射することを特徴とする窒化インジウムガリウムの成長方法。

【請求項2】 前記窒化インジウムガリウムを窒化ガリウムの上に成長させることを特徴とする請求項1に記載の窒化インジウムガリウムの成長方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は発光ダイオード、レーザーダイオード等を使用される窒化インジウムガリウムの成長方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  のバンドギャップエネルギー ( $E_g$ ) は、 $x$  が  $0 \leq x \leq 1$  の範囲で 3.4 eV ~ 2.0 eV まで変化することが知られている (Journal of Applied Physics; Vol. 46, No. 8, 1975, 3432 ~)。

【0003】 その  $\text{InGaN}$  を成長させる方法として、例えば有機金属気相成長法 (以下、MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法という。) が用いられており、この方法によると  $\text{InGaN}$  はサファイア基板上に成長温度 500℃ ~ 600℃ の低温で成長されていた。なぜなら  $\text{InN}$  の融点はおよそ 500℃、 $\text{GaN}$  の融点はおよそ 1000℃ であるため、600℃ 以上の高温で  $\text{InGaN}$  を成長させると、 $\text{InGaN}$  中の  $\text{InN}$  の分解圧がおよそ 10 気圧以上となり、 $\text{InGaN}$  がほとんど分解してしまい、形成されるものは  $\text{Ga}$  の金属と  $\text{In}$  の金属の堆積物のみになってしまうからである。従って、従来  $\text{InGaN}$  を成長させようとする場合は成長温度を低温に保持しなければならなかった。

【0004】 このような条件の下で成長された  $\text{InGaN}$  の結晶性は非常に悪く、例えば室温でフォトルミネッセンス測定を行っても、バンド間発光はほとんど見られず、深い準位からの発光がわずかに観測されるのみであり、青色発光が観測されたことはなかった。しかも、 $x$  線回折で  $\text{InGaN}$  のピークを検出しようとしてもほとんどピークは検出されず、その結晶性は、単結晶というよりも、アモルファス状結晶に近いのが実状であった。

【0005】 最近、MOCVD法により、500℃ ~ 8\*

$$E_g = E_{g\text{GaN}} \cdot (1-x) + E_{g\text{InN}} \cdot x - B \cdot x(1-x)$$

式中、 $E_{g\text{GaN}}$  は  $\text{GaN}$  のバンドギャップエネルギーで 3.4 eV、 $E_{g\text{InN}}$  は  $\text{InN}$  のバンドギャップエネルギーで 2.0 eV、 $B$  はボーイングパラメーターであり、およそ 1.0 eV である。例えば、 $x$  値を 0.4 以

\* 00℃ で  $\text{InGaN}$  をサファイア基板上に成長させた報告が成されている (Applied Physics Letter; Vol. 59, No. 28, 1991, 2251 ~)。この報告によると、窒素源となるアンモニアと、 $\text{In}$  ガスとを多量に供給することにより、800℃ で成長させた  $\text{InGaN}$  は金属の堆積物となることなく、しかも 500℃ で成長させたものよりも結晶性が向上していることが示されている。しかしながら、得られた  $\text{InGaN}$  の結晶性は未だ悪く、 $\text{InGaN}$  のバンド間発光は室温では観測されておらず、深い準位からの発光が支配的であった。さらに、成長温度 600℃ 以上では  $\text{InN}$  が分解しやすいため、 $x$  値を 0.2 以上とする  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  を成長させることは困難であった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 発光ダイオード、レーザーダイオード等の発光デバイスを得るためには、発光素子を形成する材料の結晶性を、高品質で、かつ優れたものにしなければならない。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  においては、その  $x$  値を任意に変えることにより、バンドギャップエネルギーが変わり、その発光波長を 365 nm ~ 620 nm の範囲とできるにもかかわらず、未だ発光材料とできるような結晶性の優れた  $\text{InGaN}$  が得られたと云う報告はされていない。

【0007】 従って本発明はこのような事情を鑑みて成されたものであり、その目的とするところは、 $x$  値が  $0 < x < 1$  の範囲で  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  を成長でき、しかも  $\text{InGaN}$  の強いバンド間発光が得られる結晶性に優れた  $\text{InGaN}$  の成長方法を提供するものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 我々は  $\text{InGaN}$  を成長させるにあたり、数々の実験を繰り返した結果、成長中に、成長させようとする  $\text{InGaN}$  のバンドギャップエネルギーよりも大きなエネルギーを外部から供給することにより、上記問題が解決できることを新たに見だし本発明を成すに至った。即ち、本発明の  $\text{InGaN}$  の成長方法は、一般式  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (但し  $x$  は  $0 < x < 1$ ) で表される窒化インジウムガリウムを MOCVD 法により成長させる方法において、前記窒化インジウムガリウム成長中に、その窒化インジウムガリウムのバンドギャップエネルギーよりも大きいエネルギーの電磁波を成長面に照射することを特徴とする。

【0009】  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  のバンドギャップエネルギー ( $E_g$ ) は、実験的に求められており、例えば次式により算出することができる (Journal of Applied Physics; Vol. 46, No. 8, 1975, 3432 ~)。

上とする  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  を成長させようとする場合、 $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$  の  $E_g$  は 2.6 eV であり、2.6 eV のバンドギャップエネルギーを持つ波長はおよそ 477 nm であるから、477 nm よりも短波長の電磁波 (例

えば紫外線)を照射することにより、X値を0.4以上とする $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ を成長させることができる。但し、成長中に、ガリウムに対するインジウム源のガスのモル比を0.4以上にするのは云うまでもない。

【0010】 $\text{InGaN}$ 成長中に照射する電磁波としては、 $\text{InN}$ のバンドギャップエネルギー2.0eV、つまり620nmより短い波長の可視光、紫外線、X線等を挙げることができる。その中でも好ましい光源として、可視光、紫外線を発する高圧水銀ランプ、キセノンランプ、紫外線ランプ等のランプを使用することができ、これら光源の光をレンズで集光して成長面に照射することができる。また、キセノンランプのように発光帯域の広い光源は、フィルターを通すことにより所望の波長以下に調整できる。

【0011】MOCVD法に用いる原料ガスとして、例えばガリウム源にはトリメチルガリウム(TMG)、トリエチルガリウム(TEG)、インジウム源としてトリメチルインジウム(TMI)、トリエチルインジウム(TEI)等の有機金属化合物ガス、窒素源にはアンモニア( $\text{NH}_3$ )、ヒドラジン( $\text{N}_2\text{H}_4$ )等のガスを好ましく用いることができ、これらのガスをキャリアガスと共に混合し、加熱された基板に向かって噴射することにより $\text{InGaN}$ を成長させることができる。基板にはSiC、Si、ZnO、サファイア等を用いることができるが、通常はサファイアを用いる。

【0012】成長温度は600℃~900℃の範囲に調整することが好ましい。600℃より低い温度でも $\text{InGaN}$ を成長させることは可能であるが、前記したように600℃以下であると、GaNの結晶が成長しにくい。ため、 $\text{InGaN}$ の結晶ができにくく、できたとしても従来のように結晶性の悪い $\text{InGaN}$ となる傾向にあり、900℃より高い温度であると $\text{InN}$ が分解しやすくなるため、 $\text{InGaN}$ がGaNになりやすい傾向にある。また前記成長温度の範囲で成長を行う場合、原料ガスのキャリアガスを窒素とすることにより、 $\text{InN}$ の分解を抑制し、結晶性のよい $\text{InGaN}$ を得ることができる。

【0013】さらに、 $\text{InGaN}$ は基板の上に直接形成するよりもGaNの上に成長させる方が、格子定数不整を小さくすることができるため結晶性に優れた $\text{InGaN}$ が得られる。

【0014】

【作用】図1は、UV照射しながら、MOCVD法により、GaN層上に成長温度700℃で成長させた $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ に、常温でHe-Cdレーザーを照射し、そのフォトルミネッセンスのスペクトルを測定した図である。一方、図2はUV照射せず、サファイア基板上に成長温度500℃で成長させた $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ のフォトルミネッセンスのスペクトル図である。

【0015】これらの図を比較してもわかるように、U

V照射して成長させた $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ は、その組成比通りのバンドギャップエネルギーの位置(475nm付近)に強いバンド間発光を有しているが、従来の方法によって得られた $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ は結晶性が悪く、 $\text{InGaN}$ のバンド間発光は全く検出できず、深い準位からの発光が支配的であることがわかる。なお、図2の縦軸の発光強度は図1の発光強度を20倍に拡大したものであり、このことから本発明の方法による $\text{InGaN}$ の結晶性が如何に優れているかがわかる。

10 【0016】

【実施例】以下、図面を元に実施例で本発明の成長方法を詳説する。図3は本発明の成長方法に使用したMOCVD装置の主要部の構成を示す概略断面図であり、反応部の構造、およびその反応部と通じるガス系統図を示している。1は真空ポンプおよび排気装置と接続された反応容器、2は基板を載置するサセプター、3はサセプターを加熱するヒーター、4はサセプターを回転、上下移動させる制御軸、5は基板に向かって斜め、または水平に原料ガスを供給する石英ノズル、6は不活性ガスを基板に向かって垂直に供給することにより、原料ガスを基板面に押圧して、原料ガスを基板に接触させる作用のあるコニカル石英チューブ、7は基板、そして8はコニカル石英チューブ7の上から基板7に向かって光を照射する光源であり、主として436nmと、405nmと、365nmの光を発する200Wの超高压水銀ランプが設置されており、レンズ9で集光されて基板7を均一に照射できる構造となっている。TMG、TMI等の有機金属化合物ソースは微量のバブリングガスによって気化され、メインガスであるキャリアガスによって反応容器内に供給される。なお、特に図示していないが、各原料ガス、キャリアガスの流量は、各ガスラインに設置されたマスフローコントローラ(MFC)によって制御されている。

20

30

40

【0017】[実施例1] まず、よく洗浄したサファイア基板7をサセプター2にセットし、反応容器内を水素で十分置換する。

【0018】次に、石英ノズル5から水素を流しながらヒーター3で温度を1050℃まで上昇させ、20分間保持しサファイア基板7のクリーニングを行う。

【0019】続いて、温度を510℃まで下げ、石英ノズル5からアンモニア( $\text{NH}_3$ )4リットル/分と、TMGを27μmol/分と、キャリアガスとして水素を2リットル/分とで流しながら、1分間保持してGaNバッファ層を約200オングストローム成長する。この間、コニカル石英チューブ7からは水素を10リットル/分と、窒素を10リットル/分とで流し続け、サセプター2をゆっくりと回転させる。なおこの間、コニカル石英チューブ7から供給するガスも窒素とし、20リットル/分で流し続ける。

50

【0020】バッファ層成長後、TMGのみ止めて、温



度を1020℃まで上昇させる。温度が1020℃になったら、同じく水素をキャリアガスとしてTMGを60μモル/分で流して30分間成長させ、Ga<sub>2</sub>N層を約2μm成長させる。

【0021】Ga<sub>2</sub>N層成長後、温度を700℃にして、キャリアガスを窒素に切り替え、窒素を2リットル/分、TMGを2μモル/分、TMIを2μモル/分、アンモニアを4リットル/分で流すと同時に、光源8を点灯して基板7を照射しながらInGa<sub>2</sub>Nを60分間成長させる。

【0022】成長後、反応容器からウエハーを取り出し、InGa<sub>2</sub>N層に10mWのHe-Cdレーザーを照射して室温でフォトルミネッセンス測定を行うと、475nm付近にIn<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>Nの強いバンド間発光を示した。

【0023】【実施例2】Ga<sub>2</sub>N層成長後、成長温度を650℃にし、TMIの流量を20μモル/分に変更する他は実施例1と同様にして、InGa<sub>2</sub>Nを成長させた。得られたInGa<sub>2</sub>Nのフォトルミネッセンス測定を実施例1と同様にして行った結果、510nm付近にIn<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>Nの強いバンド間発光を示した。

【0024】【比較例1】光源8を点灯しない他は実施例1と同様にしてInGa<sub>2</sub>Nの成長を行った。得られたInGa<sub>2</sub>Nのフォトルミネッセンスのスペクトルを測定すると550nmあたりにブロードな深い準位からの発光がみられ、バンド間発光は観測できなかった。結晶性を確かめるためにInGa<sub>2</sub>NのX線ロックアップカーブを測定するとInGa<sub>2</sub>Nのピークは検出できず、その半値幅から結晶がアモルファス状になっていることが判明した。

【0025】【比較例2】光源8を点灯しない他は、実施例2と同様にして、InGa<sub>2</sub>Nを成長させた。得られたInGa<sub>2</sub>Nのフォトルミネッセンス測定を実施例1と同様にして行った結果、室温では何の発光も観測されなかった。

【0026】実施例1と比較例1、および実施例2と比較例2を比較してもわかるように同一の成長温度において、本発明のようにUV照射することによりIn比が多く、しかも結晶性に優れたInGa<sub>2</sub>Nを成長させること

ができる。

【0027】以上より、InGa<sub>2</sub>Nは成長温度が750℃～650℃と低くなると熱エネルギーのみによるIn、Ga、Nの原子の反応が進みにくくなり結晶性が悪くなると考えられる。この熱エネルギーを補うため、本発明のように新たに電磁波により別のエネルギーを供給することにより、基板表面上での原子種をより活性化して反応を容易に進めることができ、In比の多いInGa<sub>2</sub>Nを成長させることができると推察される。また、バンドギャップエネルギーより大きい電磁波の照射によりInGa<sub>2</sub>N中で光の吸収が起こり、電子、ホールが発生し、この電子、ホールを介して、電磁波がIn、Ga、Nの原子種に伝達されて、これら原子種の活性化を促進する作用があると考えられる。

【0028】

【発明の効果】以上説明したように、In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N成長中に、成長中のInGa<sub>2</sub>Nのバンドギャップエネルギーよりも大きいエネルギーを持つ電磁波を照射することにより、In比の大きいIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Nを成長することができる。さらに、得られたIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Nは強いバンド間発光を示し、十分発光素子とし得るような結晶性に優れたものである。従って、本発明の方法を用いることにより、InGa<sub>2</sub>Nを発光層とした365nm～620nmの発光波長の発光デバイスを実現可能とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例により得られたInGa<sub>2</sub>Nのフォトルミネッセンス測定の実験装置の概略断面図。

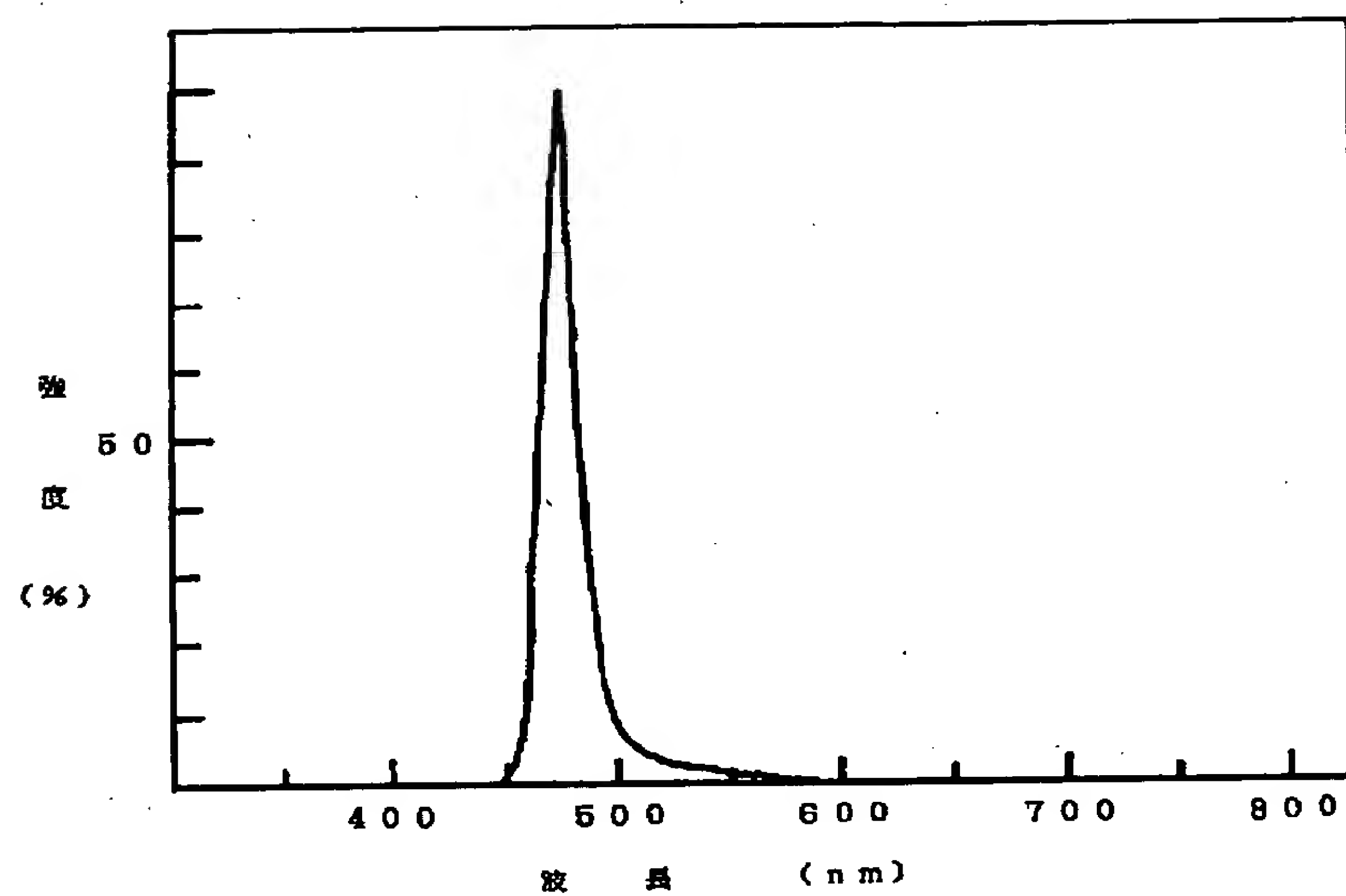
【図2】 従来法により得られたInGa<sub>2</sub>Nのフォトルミネッセンス測定の実験装置の概略断面図。

【図3】 本発明の一実施例に使用したMOCVD装置の主要部の構成を示す概略断面図。

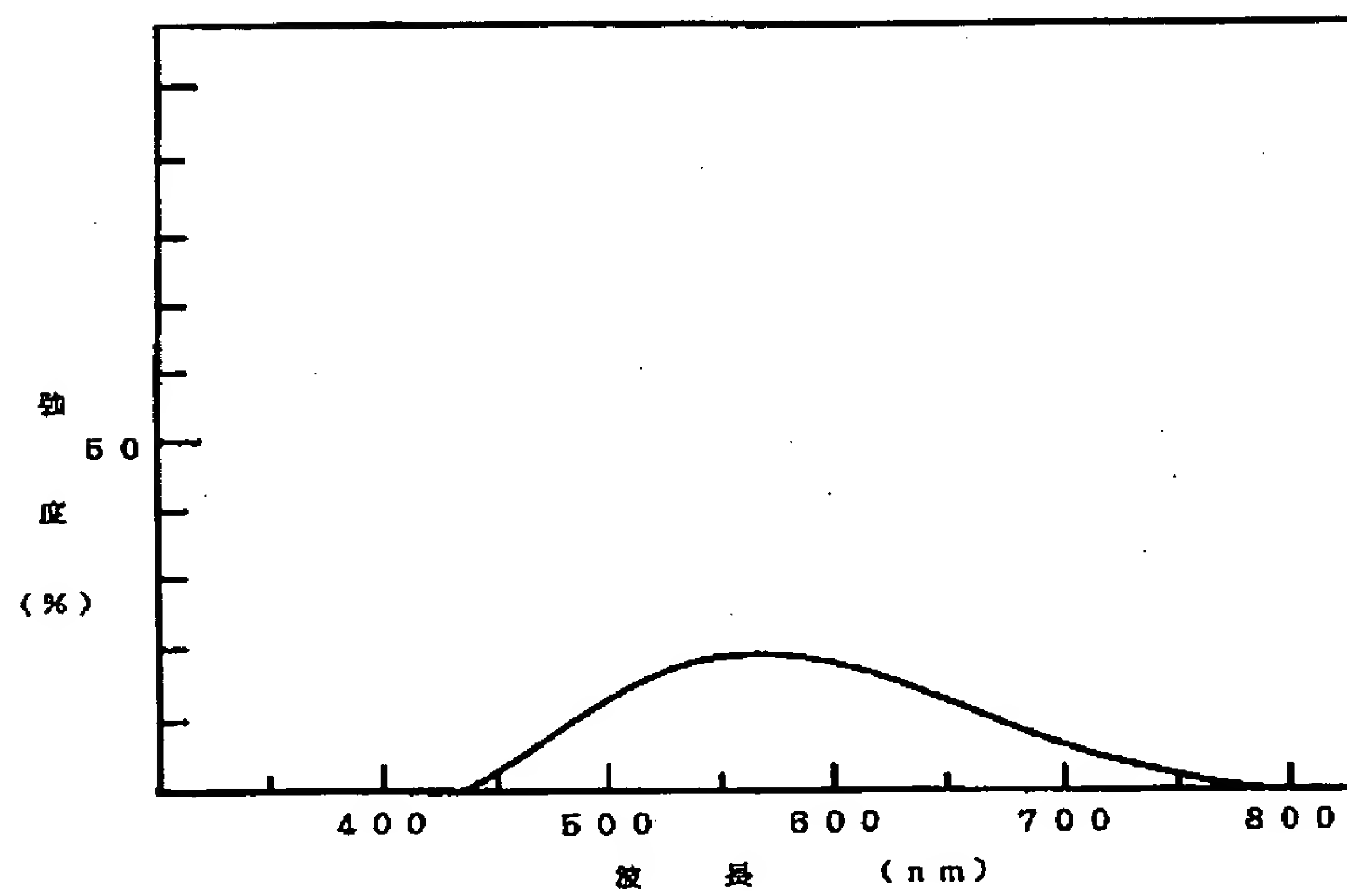
【符号の説明】

1.....反応容器	2.....サセプター
3.....ヒーター	4.....制御軸
5.....石英ノズル	6.....コニカル石英チューブ
7.....基板	8.....光源
9.....レンズ	

【図1】



【図2】





【図3】

